

4He+イオン後方散乱スペクトル法による半導体上の誘電体薄膜の研究

著者	鴨志田 元孝
号	207
発行年	1973
URL	http://hdl.handle.net/10097/11156

氏 名 (本籍)	鴨 志 田 元 孝 (神奈川県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 2 0 7 号
学位授与年月日	昭和49年 2 月 6 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最 終 学 歴	昭和41年3月 東北大学大学院工学研究科 電子工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	$^4\text{He}^+$ イオン後方散乱スペクトル法による 半導体上の誘電体薄膜の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 西 沢 潤一 教授 吉 田 重知 教 授 小 野 寺 大 教授 柴 田 幸男 助教授 宮 本 信雄

論 文 内 容 要 旨

第1章 序 論

数 MeV の $^4\text{He}^+$ イオンを照射し後方散乱されて来た $^4\text{He}^+$ イオンのエネルギーを測定して被射体の構造を非破壊的に知ることができる。例えば散乱エネルギー対散乱率座標上のスペクトル巾から試料の密度が求まり、スペクトルの高さから組成比が決定できる。しかしそのためには実測されるスペクトルを、試料を構成している各成分元素のスペクトルに分離する必要があり、その分離方法は未だ完全に確立される迄には至っていない。

この研究の目的は結晶基板上の誘電体薄膜の解析方法を見出し、Si 素子の保護膜としても、又メモリ素子用材料としても重要な、気相成長法による Al_2O_3 膜の性質を調べることにあった。

第 2.章 チャンネリングを利用した後方散乱 スペクトルの解析法

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造の試料のスペクトルを各元素のスペクトル成分に分離する方法を説明し、使用した仮定を吟味する。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造では図 1 に示したように Si のスペクトル(a)に Al_2O_3 のスペクトル(b)が重畳したスペクトル(c)として観測される。膜の構造を調べるにはこのスペクトル(c)を(a)(b)のように各成分に分離しなければならない。そこで「薄膜を被覆した Si では入射ビームの方向と結晶軸方位とを合わせた aligned spectrum A と、軸合わせをしていない random spectrum R とが散乱率軸に対して相似になる」と仮定すれば、連立方程式を解く要領で各成分スペクトルを分離できることを見出した。この手順を示したのが図 2 である。

この解析法の妥当性は、予め Al_2O_3 膜を別個に作製しておき、その膜を機械的に Si に乗せて測定したスペクトルを分離して得た Al_2O_3 のスペクトルと、単独の Al_2O_3 膜を実測して得たスペクトルとの良い一致からも認められた。又ここで用いた相似則の仮定は Au (400\AA)/Si 構造でも、良い近似として成立することが確認され、更にこの分離法で得たスペクトルは界面現象の調査にも使える精度を持つことが判った。この解析法は誘電体薄膜のみでなく、例えば金属硅化物の形成機構を調べる手段としても有効である。

第 3.章 気相成長アルミナ膜の成長温度と膜の性質

CO_2 と H_2 とで AlCl_3 を加水分解し Si 上に Al_2O_3 を成長させた。ここではその試料に MeV の $^4\text{He}^+$ イオンを $15\sim 20\text{ nA}$ で照射し、後方散乱イオンを surface barrier detector で検出し 400 channel analyzer で解析した。入射エネルギーが 2 MeV の場合この装置のエネルギー分解能は約 15 keV で、これは約 $200\sim 300\text{\AA}$ の SiO_2 に相当する。

成長温度が 700°C と 830°C の場合の膜の性質を表 1 にまとめた。エッチ速度、電子線回折像、赤外線吸収曲線上で両者の膜に著しい差が見られる。図 3 は 700°C で成長させた膜の後方散乱スペクトルであり、図 1 の構造の他に約 $2\text{ at.}\%$ の Cl の残留を示すスペクトルが観測された。 830°C で成長させた膜中の Cl 量は検出器の限界以下であった。このような差にも拘らず、前章の方法で各成分スペクトルの高さで求めた組成と密度に関しては、両者の膜に顕著な差は無かった。

第 4.章 気相成長アルミナ膜を被覆したシリコンの熱処理

700°C と 830°C で Si 上に成長させた Al_2O_3 膜を成長温度より高い温度で熱処理し、膜の

性質の変化を調べた。その結果表2にまとめたように、残留Cl量、エッチ速度、構造共に700℃で成長させた膜を900℃で熱処理しても830℃で成長させた膜の性質には至らぬことが判った。

又、Ar中での熱処理で700℃成長膜中を下地のSiが微量ではあるが拡散した。この現象は830℃で成長させた膜では見られなかった。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造を熱酸化すると図4のように新しい酸化膜が元の Al_2O_3 の下にでき、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Si}$ 界面のピークが消滅した。もし酸化speciesが Al_2O_3 膜を通過するなら $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造に、又酸化speciesは通過せず下地Siが通過するのなら $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造に、更に又両者が起るのなら $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造になる筈である。この3者の標準試料を作製しスペクトルを観測すると、図5のようにAlとSiの位置関係で山や谷が明瞭に見られた。従って山や谷のない図4は（低温成長の膜の場合でもSiの拡散よりOの拡散が支配的で、かつ） Al_2O_3 膜と新しく形成される酸化膜との界面は均一でなく、恐らくAl—Si—Oの混合物（アルミ硅酸ガラス）ができている事を示唆する。

第5章 気相成長アルミナ膜と窒化シリコン膜を被覆したシリコンの陽極酸化

予め700℃と830℃で Al_2O_3 膜を気相成長させたSiを定電流源を用いて陽極酸化し、前章の熱酸化の場合と比較した。更に又Siや $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ の陽極酸化とも対比させた。熱酸化同様、新しい SiO_2 は元の Al_2O_3 の下にできた。しかしSiや $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 構造では陽極電圧が膜厚に応じて単調に増加するのに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ではいずれの膜でも絶縁破壊現象が見られ Al_2O_3 が剝離した。図6は830℃で成長させた膜で覆ったSiの陽極酸化の一例であり、20mA/cm²で4分後には既に Al_2O_3 膜が剝離している。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ では図7のようにNがOと置換される形で、 Si_3N_4 の表面から SiO_2 になる。

第6章 結 論

結晶基板上にある薄膜の後方散乱スペクトルの普遍的な解析法を確立し、その方法を用いて AlCl_3 の加水分解による Al_2O_3 膜の性質と成長温度との関係を調べた。

成長温度が700℃と830℃とでは形成される Al_2O_3 膜のエッチ速度、構造、残留Cl量上で著しい差が見られる。しかしスペクトル解析で得られた膜の密度や組成には大差が無かった。

又この700℃で成長させた膜を900℃で熱処理しても、830℃で成長させた膜の性質には至らなかった。

900℃で熱処理すると700℃で成長させた膜中を微量ではあるがSiが拡散した。一方、

830℃で成長させた膜ではこの拡散は見られなかった。又いずれの膜中も酸化 species が移動し、 Al_2O_3 は Si の選択酸化のマスクには使えない事が判った。これは Si_3N_4 の性質と対照的であり、各膜中を移動し得る物質をまとめると表3のようになる。

謝 辞

この研究はカリフォルニア工科大学 J.W. Mayer 教授の指導のもとになされたものであり、筆者の滞米中、終始御支援頂いた日本電気株式会社の上司の方々、特に中沼尚博士に厚く御礼申し上げます。

この論文をまとめるに当り、東北大学電気通信研究所西沢潤一教授、小野寺大教授、宮本信雄助教授、東北大学工学部電子工学科吉田重知教授、柴田幸男教授に懇切丁寧な御指導を受けました。ここに深く謝意を表します。

学位論文関係の発表論文一覧

- 1) M. Kamoshida, I.V. Mitchell, and J.W. Mayer;
"Influence of Deposition Temperature on Hydrolytically Grown Aluminum Oxide Films"
Appl. Phys. Letters 18, 292 (1971); 19, 21 (E) (1971).
(第3章)
- 2) I.V. Mitchell, M. Kamoshida, and J.W. Mayer;
"Lineshape Extraction from MeV He^+ Backscattering Energy Spectra: Aluminum Oxide on Silicon"
Phys. Letters 35A, 21 (1971).
(第2章)
- 3) I.V. Mitchell, M. Kamoshida, and J.W. Mayer;
"Channeling Effect Analysis of Thin Films on Silicon: Aluminum Oxide"
J. Appl. Phys. 42, 4378 (1971).
(第2章, 第3章)

- 4) M. Kamoshida, I.V. Mitchell, and J.W. Mayer;
"Heat Treatment of Aluminum Oxide Films Deposited
by Hydrolysis of AlCl_3 "
Electrochem. Soc. Fall Meeting (Abs. No. 165) (1971).
(第4章)
- 5) M. Kamoshida, I.V. Mitchell, and J.W. Mayer;
"Influence of Heat Treatment on Aluminum Oxide Films
on Silicon"
J. Appl. Phys., 34, 1717 (1972).
(第4章)
- 6) M. Kamoshida and J.W. Mayer;
"Backscattering Studies of Anodization of Aluminum
Oxide and Silicon Nitride on Silicon"
J. Electrochem. Soc., 119, 1084 (1972).
(第5章)

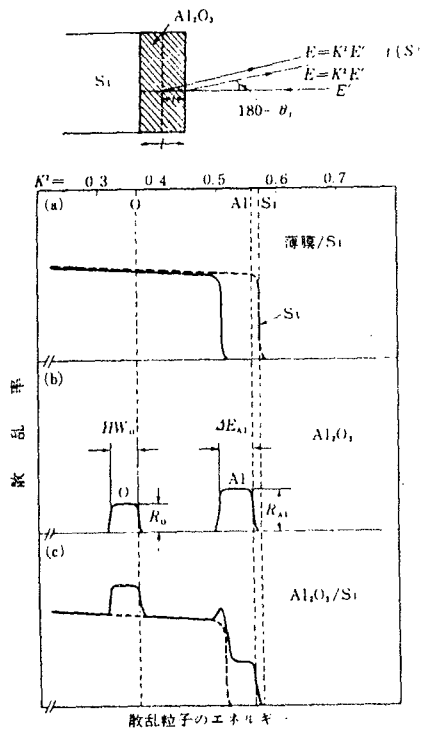


図 1 後方散乱スペクトルの図。(a) Si (点線) 及び薄膜/Si (実線), (b) Al_2O_3 , (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

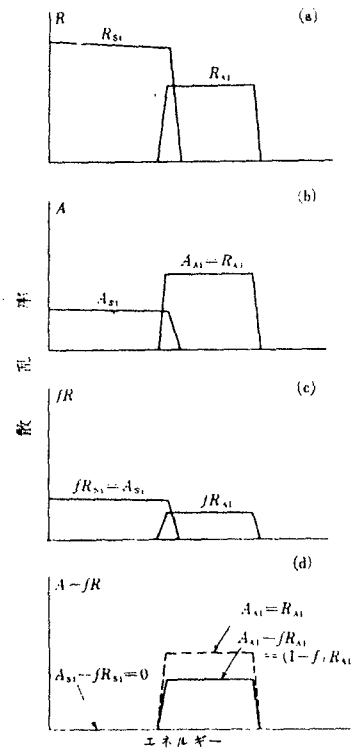


図 2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ の後方散乱スペクトルより, Al と Si のスペクトル成分を分離する方法.

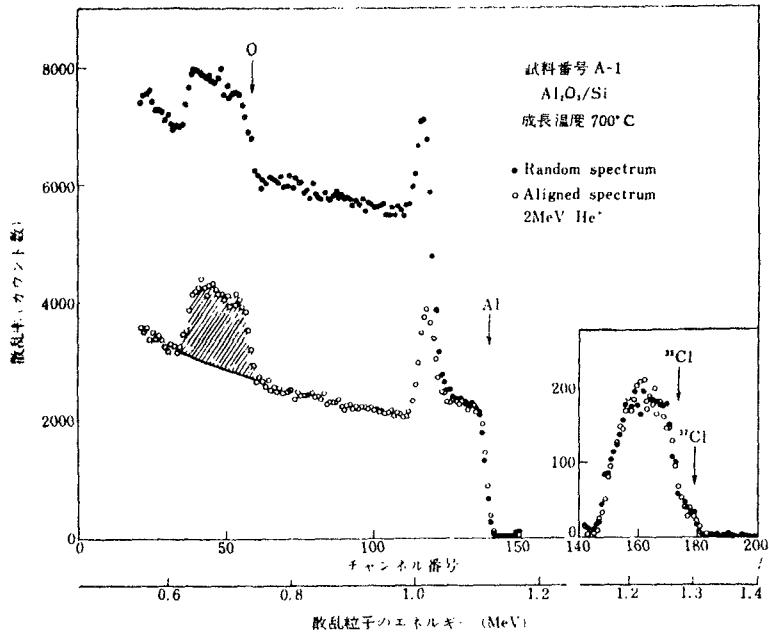


図 3 700°C で Si 上に約 2000 Å 成長させた Al_2O_3 の、2MeV He^+ イオン後方散乱スペクトル

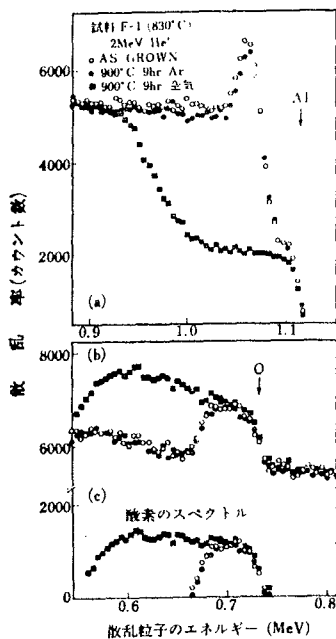


図 4 900°C, 9時間, Ar 及び空气中で熱処理した830°C成長膜の後方散乱スペクトルにおける, Si-Al₂O₃ 界面(a)とOのピーク(b, c)の変化。

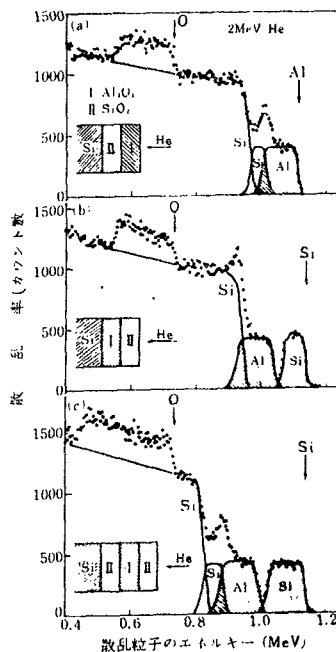


図 5 急峻な界面の多層薄膜構造を有すSiの後方散乱スペクトル。(a) Al₂O₃/SiO₂/Si, (b) SiO₂/Al₂O₃/Si, (c) SiO₂/Al₂O₃/SiO₂/Si. Al₂O₃の膜厚は約2000Å

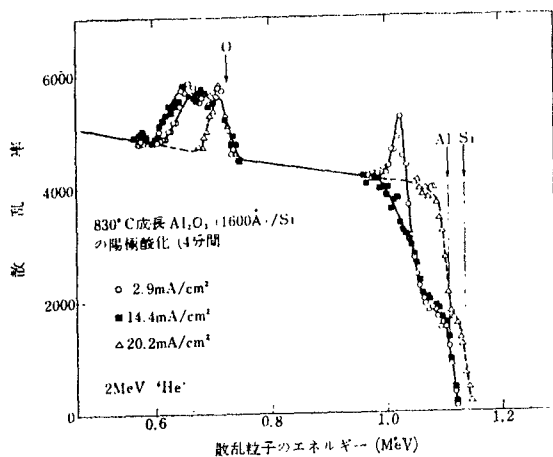


図 6 830°Cで1600ÅのAl₂O₃膜を成長させたSiの陽極酸化。

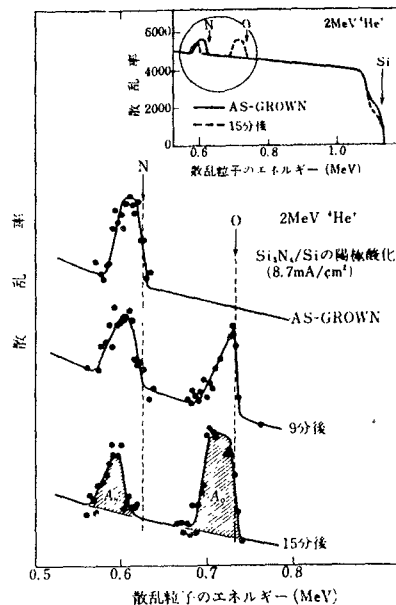


図 7 480ÅのSi₃N₄を成長させたSiの陽極酸化。

表 1 気相成長 Al_2O_3 膜の成長温度と，化学的及び物理的性質

Growth Temperature	700°C	830°C
Etch Rate		
$\text{H}_3\text{PO}_4(170^\circ\text{C})$	20000/Å min	40-66 Å/min
HF(r. t)	200 Å/sec	—
Electron Diffraction Pattern	Amorphous	Polycrystalline
Chlorine		
X-ray Fluorescence	Yes	No
Backscattering	2 at. %	<0.02 at. %
Density	$2.9 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$	$3.0 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$
Composition	1.5_3	1.4_7

表 2 700°C 成長膜の熱処理効果

	700°C-Grown	700°C-Grown, 900°C-Heated	830°C-Grown
Etch Rate			
48% HF(r. t)	$1.2 \mu/\text{min}$	$0.5 \mu/\text{min}$	
Residual Chlorine	2 at. %	0.9 at. %	<0.02 at. %
Electron Diffraction	Amorphous	Transition to Polycrystalline	Polycrystalline

表 3 気相成長 Al_2O_3 膜と Si_3N_4 膜中を動く species

Mobile Species	(700°)	Al_2O_3 (830°C)	Si_3N_4
Silicon			
(thermal)	Yes	No	
Oxygen			
(thermal)	Yes	Yes	No*
(anodic)	Yes	Yes	No

* e. g. I. Fränz and W. Langheinrich, Solid-State Electronics 14, 499 (1971).

審 査 結 果 の 要 旨

シリコン単結晶の上に成長させた酸化アルミニウムの薄膜は、集積回路その他に応用されているが、未だ基礎的な研究が不十分で信頼度その他の電気的特性に与える要因が充分理解されているとは言えない。

本研究は、数MeVに加速した ${}^4\text{He}^{+}$ イオンを試料に照射したとき、後方散乱された ${}^4\text{He}^{+}$ イオンのエネルギースペクトラムの測定から、単結晶上に成長させた薄膜の構造を非破壊的に推定する最近利用され始めた方法を活用して、上記酸化アルミニウム膜の特性を追求したものである。

本論文は全6章よりなる。第1章は序論であり、本研究の背景とその位置付けを行ったものである。第2章は、上記後方散乱スペクトル法の詳細な記述及びそれを利用した場合の解析方法について述べたものである。

第3章から第5章までは本論文の中心をなすものであり、三塩化アルミニウムを二酸化炭素と水素により分解してシリコン単結晶の上に形成させた酸化アルミニウム膜の諸性質の解析結果について述べている。第3章では、700℃で分解析出させた膜には塩素が含まれているが、830℃で析出させた薄膜では検出できず、また電子線回折の結果から、それぞれの膜は非晶質、多結晶であることを示した。塩素の含有については更に赤外線吸収、特性X線の測定からも確かめており、エッチング速度にも格段に差があって700℃析出膜のそれが速いことを測定している。また、700℃析出膜は酸素が多く、830℃析出膜は酸素が少ないこと、700℃析出膜の塩素の分布は均一であることなどを示した。

第4章は、前章で述べた膜を更に熱処理した効果についての述べたもので、700℃析出膜を850℃～900℃でアルゴン中で熱処理してもかなりの塩素が残存し、耐エッチングの特性や結晶性も830℃析出膜に対して相当に劣ることを示している。また、700℃析出膜中には下地のシリコンが拡散することを認めた。更に熱酸化によって両者ともシリコン結晶とアルミナ膜の間に酸化膜が形成され、この酸化膜とシリコンとの界面には酸素、アルミニウム、シリコンが入りまじって分布していることを示している。これらは注目すべき成果である。第5章では、上記2種類のアルミナ皮膜を成長させたシリコン表面を陽極酸化させても、熱酸化の場合と同様、シリコンとの界面に酸化膜が形成されることなどを述べて前章の結論を裏付けている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、シリコン表面に形成された酸化アルミニウム薄膜のふるまいを明確にし、半導体素子の安定化などに応用されている手段に基礎的理解を与えたもので、新しい研究方法の確立とあいまって半導体工学に重要な知見を加え固体電子工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。